

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 57-060255

(43)Date of publication of application : 12.04.1982

(51)Int.Cl.

G01N 27/38

G01N 27/30

(21)Application number : 55-135386

(71)Applicant : FUJI ELECTRIC CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1980

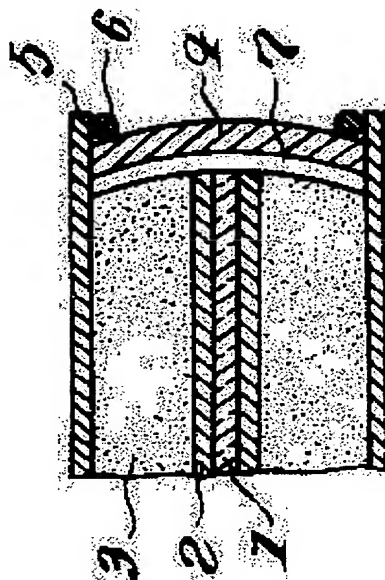
(72)Inventor : HARADA KENJI
OSAWA HISAO

(54) ACTIVATING METHOD FOR HYDROGEN PEROXIDE ELECTRODE FOR OXYGEN ELECTRODE

(57)Abstract:

PURPOSE: To enable restoring of activity of surfaces of deteriorate anode and cathode in a manner to attach an electrode to a measuring device, by a method wherein a given inverse voltage is applied so that a platinum anode for electrode forms a cathode and a silver cathode for electrode forms an anode.

CONSTITUTION: A diaphragm-covered electrode for detecting hydrogen peroxide consists of a platinum anode 1, a silver cathode 3, and a fixed ferment film 4, and a specific voltage is applied at a range of 0.6W0.8V between the platinum anode 1 and the silver cathode 3. If an electrode is reduced in its activity for the long use, an inverse voltage of a given voltage being applied is applied for 20W60sec through the operation of a changing-over switch so that the platinum anode 1 forms a cathod, and the silver cathode forms an anode. If the voltae is restored to the specific voltage after the inverse voltage is applied, a residual current is high for the duration of 10min, and it is unsuitable for the measurement of a material which produces a dilute hydrogen oeroxide solution or a minute amount of a hydrogen peroxide. The residual current, however, becomes low 20mi later, and the measurement can take place.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭57—60255

⑬ Int. Cl.³
G 01 N 27/38
27/30

識別記号

庁内整理番号
7363—2G
7363—2G

⑭ 公開 昭和57年(1982)4月12日

発明の数 1
審査請求 未請求

(全 3 頁)

⑮ 酵素電極用過酸化水素電極の活性化法

⑯ 発明者 大澤久男

横須賀市長坂2丁目2番1号株
式会社富士電機総合研究所内

⑰ 特 願 昭55—135386

⑱ 出 願 昭55(1980)9月29日

⑲ 出 願 人 富士電機製造株式会社

⑳ 発 明 者 原田健治

川崎市川崎区田辺新田1番1号

横須賀市長坂2丁目2番1号株
式会社富士電機総合研究所内

㉑ 代 理 人 弁理士 染谷仁

明 細 書

1. 発明の名称

酵素電極用過酸化水素電極の活性化法

2. 特許請求の範囲

(1) 固定化酵素膜を用いる酵素電極である過酸化水素電極の使用により劣化した活性度を回復させるにあたり、電極が測定セル部に装着されたままの状態、電極用アノードがカソード、電極用カソードがアノードとなるように、印加されている一定電圧の逆電圧を電極用アノード・カソード間に前記過酸化水素電極を活性化させるのに十分な時間にわたり印加することを特徴とする酵素電極用過酸化水素電極の活性化法。

(2) 特許請求の範囲第1項に記載の活性化法において、アノードが白金アノードであり、カソードが銀カソードであり、印加されている一定電圧が0.6～0.8Vであり、逆電圧が30秒間ほど印加されることを特徴とする活性化法。

3. 発明の詳細な説明

本発明は、酵素電極用過酸化水素電極の活性化法に関する。さらに詳しくは、本発明は、固定化酵素膜を用いる酵素電極の一種である過酸化水素電極（いわゆる過酸化水素検出用隔膜被覆電極）の活性が長期使用に伴ない劣化した際に、その活性を高めるための迅速かつ手軽な電極表面処理法に関する。

酵素電極は、酵素と電極を一体化したものであり、選択的、迅速、正確等の長所を有するため、臨床化学分析、環境分析等の分野で広く用いられている。酵素電極を構成する電極としての過酸化水素電極は、酵素の触媒作用により生成した過酸化水素を白金などを用いたアノードで酸化し、その酸化電流値から特定成分を定量する目的で使用されている。この種の電極は、一般に高感度、高寿命であることが望まれる。

過酸化水素の濃度の計測法としては、白金をアノード、銀をカソードとして使用し、両電極間に一定電圧を印加しつつ電解電流を測定し、検量線

法あるいは校正法により過酸化水素を決定するものが多い。

白金アノードの電位を銀カソードに対して0.6 V以上印加することにより、電解電流は過酸化水素の拡散律速となる。このような方法の過酸化水素電極は、長期間の使用に伴なつて電極の活性度低下が認められる場合が多い。活性度の低下は、精度の低下と検出限界能の悪化をもたらす。劣化が著しい場合は、校正法を適用できなくなる。

したがつて、本発明は、酵素電極用過酸化水素電極における使用により低下した活性度を回復させ、より高感度な過酸化水素電極とするための電極表面処理法を提供することを目的とする。

過酸化水素電極の活性度の劣化は、白金アノードには常に一定の電位が印加されているので、長期間の使用に伴なつて白金アノード表面に白金酸化物が生成したり、反応液中に溶存している有機物、無機物等が付着したりするためであると考えられている。本発明者は、この点に着目して研究をした結果、電極用白金アノードをカソード、電

極用銀カソードをアノードとなるように、印加してある一定電圧の逆電圧を電極用アノード・カソード間に印加するならば、劣化したアノード及びカソード表面を、過酸化水素電極を測定機に装着したままで、迅速かつ容易に更新できることを見出し、本発明を完成した。

しかして、本発明は、固定化酵素膜を用いる酵素電極である過酸化水素電極において使用により劣化した活性度を回復させるにあたり、電極が測定セル部に装着されたままの状態、電極用アノードがカソード、電極用カソードがアノードとするように、たとえば切換スイッチ等の操作により、印加されている一定電圧の逆電圧を電極用アノード・カソード間に前記過酸化水素電極を活性化させるのに十分な時間にわたつて印加することの特徴とする酵素電極用過酸化水素電極の活性化法に係る。

本発明の方法を適用できる酵素電極である過酸化水素検出用隔膜被覆電極の一例を第1図に示す。ここで、1は白金アノード、2は電極支持絶縁体、

3は銀カソード、4は固定化酵素膜、5は固定化酵素膜装着用ガイド、6はO-リング、7は非常に薄い溶液層である。この過酸化水素電極は、第1図の状態にて測定セル部に固定されている。そして、白金アノードと銀カソードとの間には通常0.6~0.8 Vの範囲の一定電圧が付加されている。

このような過酸化水素電極において、長期間使用中に電極の活性度の低下が認められたならば、本発明の方法に従つて、白金アノードがカソード、銀カソードがアノードとなるように、切換スイッチ等の操作により、印加してある一定電圧の逆電圧が、電極を活性化するのに十分な時間にわたつて印加される。逆電圧の印加は20~60秒またはそれ以上であつてもよいが、この実施例では30秒印加した。また、逆電圧の印加は、過酸化水素電極を測定セル部に固定してある状態のままでよい。逆電圧の印加の後に元の一定電圧に戻す。逆電圧を印加した後、10分間は残余電流が大きく、希薄な過酸化水素溶液又は微量な過酸化水素を生成する物質の測定には不向きであるが、印加20分間後

には残余電流は小さくなり、測定を実施できる状態となる。

本発明の方法によれば、酵素電極用過酸化水素電極の活性度が増大するために電極の交換及び固定化酵素膜の交換の回数を減少させることができる。このことは、電極、固定化酵素膜の有効利用を意味する。さらに、酸化電流と残余電流の比が電極の活性化と共に増大するためにより正確な過酸化水素の定量が可能となる。

本発明の方法は、電極が白金及び銀である場合について説明したが、他の材質、例えば金、パラジウム、酸化物等よりなる電極に対しても適用することができる。

また、過酸化水素検出用隔膜被覆電極は、臨床化学分析、環境分析等に広く利用されているが、今後は有機分析、化学プロセス制御の分野にもその発展が期待できる。

以下に本発明を実施例により詳細に説明する。

実施例

第1図に例示した型の過酸化水素電極を用いる。

一定加電圧(+0.65 V)で過酸化水素1 ppmの検液を測定した際に、 $1.09 \mu\text{A}/\text{cm}$ の酸化電流密度であつた電極に、たとえば切換スイッチを切換えて、30秒間にわたり-0.65Vの逆電圧を白金極に印加した。20分後に測定を行なつたところ、 $5.40 \mu\text{A}/\text{cm}$ の電流密度となつた。この電極は、15時間後には $3.57 \mu\text{A}/\text{cm}$ 、39時間後には $2.96 \mu\text{A}/\text{cm}$ に変化した。その後は、わずかな減少を示すことはあるが、ほぼ一定の電流密度となつた。

さらに、第1図に示した型の電極において、4として固定化グルコースオキシダーゼを用いた場合には、グルコース $10 \text{ mg}/\text{dl}$ の検液を測定した際に、 $0.18 \mu\text{A}/\text{cm}$ の酸化電流密度であつた電極に、逆電圧を30秒間印加し、20分間後に測定すると $0.87 \mu\text{A}/\text{cm}$ が得られた。15時間、39時間後には、それぞれ $0.55 \mu\text{A}/\text{cm}$ 、 $0.46 \mu\text{A}/\text{cm}$ となつた。

また、固定化酵素膜4として固定化ウリカーゼ膜を使用し、尿酸 $10 \text{ mg}/\text{dl}$ の検液を用いて、同様な逆電圧印加操作を行なつた結果は、固定化グルコース膜の場合と同様であつた。

過酸化水素検液、グルコース検液及び尿酸検液のいずれの場合も、電極を測定セル部に固定・装着した状態で、逆電圧を30秒間ほど印加するという迅速かつ手軽な電極表面処理操作により、2日後で、処理前と比較して2~3倍の酸化電流密度となつた。90%応答時間(即ち、定常値の90%値に達する時間)は、10秒以下であり、極めて早い応答速度が得られる。なお、逆電圧印加時間は30秒間と1分間とでは差が見出されず、容易さの点から30秒間で十分と考えられる。

4. 図面の簡単な説明

第1図は、本発明の電極活性化法を適用することができ、過酸化水素検出用隔膜被覆電極の一例を示す概略断面図である。

ここで、1は白金アノード、2は電極支持絶縁体、3は銀カソード、4は固定化酵素膜、5は固定化酵素膜装着用ガイド、6はO-リングである。

特許出願人

富士電機製造株式会社

代理人

弁理士 染谷 仁

第1図

